

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

A 6 1 K 7/13

識別記号

庁内整理番号

8615-4C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12 (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-290941

(22)出願日 平成5年(1993)11月19日

(31)優先権主張番号 9 2 1 3 9 9 9

(32)優先日 1992年11月20日

(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72)発明者 マリ - バスカル オドゥセ

フランス国ルヴァルワ - プレ, リュ

ボダン, 106

(72)発明者 ジャン コテレ

フランス国ヴェルヌイユ - シュル -

セヌ, アレ デ ミュニエル, 15

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

(54)【発明の名称】 4-ヒドロキシ-又は4-アミノベンズイミダゾールおよび染毛組成物

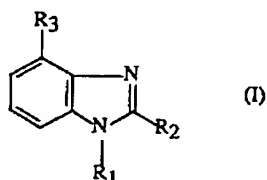
(57)【要約】

される。

【目的】 4-ヒドロキシ-もしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を、ケラチン繊維特に毛髪を染色するためのカップラーとして使用することを目的とする。

【構成】 本発明で使用する4-ヒドロキシ-もしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体は、式 (I)

【化1】

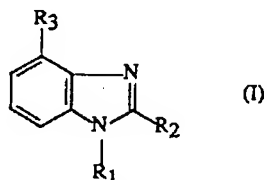


(式中、 $R_1$  および  $R_2$  は水素またはアルキル基を表わし、置換基の少くとも一つは水素であり、 $R_3$  はOHまたは $NH_2$ である)に相当し、またこの化合物はp-フェニレンジアミンの存在下で、p-フェニレンジアミンと式 (I) のカップラーとの比を1.2以上として使用

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケラチン繊維特に毛髪を染色するためのカップラーとして、式（I）

【化1】

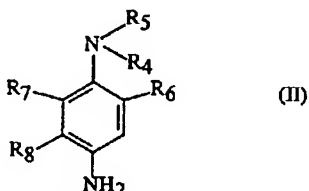


（式中、 $R_1$  および  $R_2$  は水素またはアルキル基を表わし、置換基の少くとも一つは水素であり、 $R_3$  はOHまたは $NH_2$ である）に相当する4-ヒドロキシもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を、パラフェニレンジアミンの存在下で、これと式

（I）のカップラーとの比を1.2以上として使用すること。

【請求項2】 パラフェニレンジアミンを、式（I I）

【化2】



（式中、同一または異なってもよい $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は、水素またはハロゲン原子、炭素原子1～4個を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル基、炭素原子1～4個を有するアルコキシ基およびカルボキシ基を表わし；同一または異なってもよい $R_4$  および  $R_5$  は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、スルホアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコキシアミノアルキル、ピペリジノアルキル、モルホリノアルキルおよびフェニル基を表わし、しかもこれらのアルキルまたはアルコキシ基は炭素原子1～4個を有し；あるいは、 $R_4$  および  $R_5$  はこれらが結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成するが、ただし $R_4$  および  $R_5$  が水素原子を表わさない場合は $R_6$  または  $R_7$  が水素原子を表わすものとする）に相当する化合物およびその塩のうちから選択する、請求項1記載の使用。

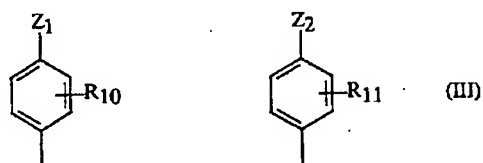
【請求項3】 4-ヒドロキシベンズイミダゾールをp-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンと組合わせる、請求項1または2に記載の使用。

【請求項4】 オルトアミノフェノールおよびオルトフェニレンジアミンのうちから選択するオルト型の他の酸化染料前駆体、およびビス-フェニルアルキレンジアミン、複素環パラ前駆体のうちから選択するパラ型の他の酸化染料前駆体もまた使用する、請求項1から3のい

れか1項に記載の使用。

【請求項5】 ビス-フェニルアルキレンジアミン族のいわゆる「複」塩基は、式（I I I）

【化3】



$R_9 \cdot N \cdot CH_2 \cdot Y \cdot CH_2 \cdot N \cdot R_9$   
（式中、同一または異なってもよい $Z_1$  および  $Z_2$  は、ヒドロキシルまたは $NHR_{12}$ を表わすが、 $R_{12}$ は水素原子または低級アルキル基を表わし；同一または異なってもよい $R_{10}$ および $R_{11}$ は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表わし； $R_9$  は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキルまたはアミノアルキル基を表わし、そしてこのアミノ残基は置換されていてもよい；Yは $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-$ 、 $-(CH_2)_m-N(CH_3)-(CH_2)_m-$ 、および $-(CH_2)_m-CHOH-(CH_2)_m-$ からなる群から選択する基を表わし、nは0～8の整数であり、mは0～4の整数である）に相当する化合物のうちから選択され、またこの塩基は酸付加塩の形をとってもよい、請求項4記載の使用。

【請求項6】 4-ヒドロキシベンズイミダゾールをp-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンとおよびN、N'-ビス-（β-ヒドロキシエチル）N、N'-ビス-（4'-アミノフェニル）1,3-ジアミノ2-プロパノールと組合わせる、請求項1から5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項7】 4-ヒドロキシもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体に加えて、メタジフェノール、メタアミノフェノール、メタアシルアミノフェノール、メタウレイドフェノール、メタカルボアルコキシアミノフェノール、ナフトール、メチレン活性基を有するカップラー、ピラソロン、およびインドール族のカップラーのうちから選択する別なカップラーも使用する、請求項1から5のいずれか1項に記載の使用。

【請求項8】 ケラチン繊維の染色に適する媒体中に、請求項1記載の式（I）の少くとも一つのカップラーと少くとも一つのp-フェニレンジアミンとを含有し、p-フェニレンジアミン/式（I）のカップラーの比が1.2以上、望ましくは1.5以上であることを特徴とする、ケラチン繊維特にヒトの毛髪のための染色組成物。

【請求項9】 p-フェニレンジアミンは請求項2記載の式（I I）に相当する、請求項8記載の組成物。

【請求項10】 式（I）のカップラーとは異なるカップラーおよび（または）直接染料をさらに含有する、請求項8または9に記載の組成物。

【請求項11】 式(I)のカップラーは組成物の全重量に対して0.008~3.5重量%の割合で存在する、請求項8から10のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項12】 p-フェニレンジアミンは組成物の全重量に対して0.01~10重量%の割合で組成物中に存在し、またp-フェニレンジアミン/式(I)のカップラーの比が1.2以上、望ましくは1.5以上である、請求項8から11のいずれか1項に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はケラチン繊維特にヒトの毛髪のための染色組成物中で、パラフェニレンジアミン型の酸化染料前駆体の存在下で4-ヒドロキシもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体をカップラーとして使用すること、およびカップラーと少くとも一つのp-フェニレンジアミンとを含有する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化染料前駆体、特に一般に「酸化ベース」と呼ばれるp-フェニレンジアミン、オルトまたはパラアミノフェノールを含有する染色組成物により、ケラチン繊維特にヒトの毛髪を染色することが知られている。

【0003】これらの酸化ベースを、芳香族メタジアミン、メタアミノフェノールおよびメタジフェノールのうちから特に選択する、変色剤とも呼ばれるカップラーと組み合わせることにより、染色を行ないあるいはこれらの酸化ベースによって得られる色合いを変化させることができることも知られている。

【0004】酸化染料前駆体とともにベンズイミダゾールの誘導体をカップラーとして使用することもすでに考えられており、酸化染料前駆体つまり「ベース」とカップラーとは、ベース/カップラーの比1以下にて使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】染毛の分野において、毛髪に色を与えかつ光線、洗浄、悪天候および発汗に対する十分な抵抗力を有することができる組成物が求められている。

【0006】青色および灰色の色合いは発汗作用によりしばしば赤味がかかるので、発汗に対する抵抗力は特に重要である。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、p-フェニレンジアミンのうちから選択する酸化ベースとともにベンズイミダゾールのある種の誘導体を、酸化ベース/ベンズイミダゾールの比を1.2以上、望ましくは1.5以上にして使用することにより、光線および洗浄に対する抵抗力を良好に保ちつつ、発汗に対して特に顕著な強さを発揮する染色を行うことができることを見出した。

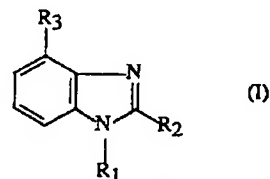
【0008】従って本発明は、p-フェニレンジアミン/カップラーの比を特定するようにp-フェニレンジアミンを含有するケラチン繊維用の染色組成物中で、4-ヒドロキシまたは4-アミノベンズイミダゾールまたはその誘導体をカップラーとして使用することを目的とする。

【0009】本発明の別な目的は、4-ヒドロキシもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体とp-フェニレンジアミンとを特定の比で含有する組成物からなる。

【0010】本発明は、p-フェニレンジアミンに対して特定な割合の4-ヒドロキシもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を使用する方法も目的とする。

【0011】従って本発明は、ケラチン繊維特に毛髪を染色するためのカップラーとして、式(I)

【化4】

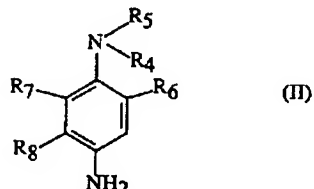


(式中、R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は水素またはアルキル基を表わし、置換基の少くとも一つは水素であり、R<sub>3</sub> はOHまたはNH<sub>2</sub>である)に相当する4-ヒドロキシもしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体を、パラフェニレンジアミンと組合わせて、p-フェニレンジアミン/カップラーの比を1.2以上として使用することを目的とする。

【0012】式(I)の化合物のアルキル基は、具体的にはメチル、エチル、プロピル基のような炭素原子1~4個を有する低級アルキル基を表わす。

【0013】パラフェニレンジアミンは、

【化5】



(式中、同一または異なってもよいR<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> およびR<sub>8</sub> は、水素またはハロゲン原子、炭素原子1~4個を有するアルキルまたはヒドロキシアルキル基、炭素原子1~4個を有するアルコキシ基およびカルボキシ基を表わし；同一または異なってもよいR<sub>4</sub> およびR<sub>5</sub> は水素原子、アルキル、ヒドロキシアルキル、アルコキシアルキル、カルバミルアルキル、メシルアミノアルキル、アセチルアミノアルキル、スルホアルキル、ウレイドアルキル、カルボアルコキシアミノアルキル、ピペリジノアル

キル、モルホリノアルキル、フェニル基を表わし、しかもこれらのアルキルまたはアルコキシ基は炭素原子1～4個を有し；あるいは、 $R_4$ および $R_5$ はこれらが結合する窒素原子とともにピペリジノまたはモルホリノ複素環を形成するが、ただし $R_4$ および $R_5$ が水素原子を表わさない場合は $R_6$ または $R_7$ が水素原子を表わすものとする）に相当する化合物およびその塩のうちから選択する。

【0014】式(I I)の化合物のうち、p-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、メトキシパラフェニレンジアミン、クロロパラフェニレンジアミン、2, 6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2, 6-ジエチルパラフェニレンジアミン、2, 5-ジメチルパラフェニレンジアミン、2-メチル5-メトキシパラフェニレンジアミン、2, 6-ジメチル5-メトキシパラフェニレンジアミン、N, N-ジメチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジエチルパラフェニレンジアミン、N, N-ジプロピルパラフェニレンジアミン、3-メチル4-アミノN, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)パラフェニレンジアミン、3-メチル4-アミノN, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、3-クロロ4-アミノN, N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アニリン、4-アミノN, N-(エチルカルバミルメチル)アニリン、3-メチル4-アミノN, N-(エチルカルバミルメチル)アニリン、4-アミノN, N-(エチル, β-ピペリジノエチル)アニリン、3-メチル4-アミノN, N-(エチル, β-ピペリジノエチル)アニリン、4-アミノN, N-(エチル, β-モルホリノエチル)アニリン、3-メチル4-アミノN, N-(エチル, β-モルホリノエチル)アニリン、4-アミノN, N-(エチル, β-アセチルアミノエチル)アニリン、4-アミノN-(β-メトキシエチル)アニリン、3-メチル4-アミノN, N-(エチル, β-アセチルアミノエチル)アニリン、4-アミノN, N-(エチル, β-メシルアミノエチル)アニリン、3-メチル4-アミノN, N-(エチル, β-メシルアミノエチル)アニリン、4-アミノN, N-(エチル, β-スルホエチル)アニリン、3-メチル4-アミノN, N-(エチル, β-スルホエチル)アニリン、N-[(4'-アミノ)フェニル]モルホリン、N-[(4'-アミノ)フェニル]ピペリジン、2-ヒドロキシエチルパラフェニレンジアミン、フルオロパラフェニレンジアミン、カルボキシパラフェニレンジアミン、2-イソプロピルパラフェニレンジアミン、2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、ヒドロキシ-2-n-プロピルパラフェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチルパラフェニレンジアミンをあげることができる。

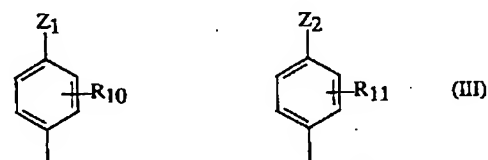
【0015】p-フェニレンジアミンは、遊離の塩基の形あるいは塩酸塩、臭化水素塩または硫酸塩のような塩の形で染色組成物中に添加してよい。

【0016】好ましい実施態様においては、p-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンと組合わせて4-ヒドロキシベンズイミダゾールを使用する。

【0017】式(I)のカップラーおよびp-フェニレンジアミンに加えて、一層特定的には、いわゆる「複」塩基のうちから選択するパラおよび（または）オルト型の別な染料前駆体とともに使用することができ、この「複」塩基はビス-フェニルアルキレンジアミン、複素環前駆体例えば2, 5-ジアミノピリジン、2-ヒドロキシ5-アミノピリジン、テトラアミノピリジンおよびオルトアミノフェノール例えば1-アミノ2-ヒドロキシベンゼン、6-メチル1-ヒドロキシ2-アミノベンゼン、4-メチル1-アミノ2-ヒドロキシベンゼンおよびオルトフェニレンジアミンである。

【0018】ビス-フェニルアルキレンジアミン族のいわゆる複塩基は、式

【化6】



$R_9 \cdot N \cdot CH_2 \cdot Y \cdot CH_2 \cdot N \cdot R_9$   
(式中、同一または異ってもよい $Z_1$ および $Z_2$ は、ヒドロキシルまたは $NHR_{12}$ を表し、 $R_{12}$ は水素原子または低級アルキル基を表わし；同一または異ってもよい $R_{10}$ および $R_{11}$ は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表わし； $R_9$ は水素原子、アルキル、ヒドロキシアアルキルまたはアミノアルキル基を表わし、そしてこのアミノ残基は置換されていてよく；Yは—(CH<sub>2</sub>)

$n$ —、—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—、—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—N(CH<sub>3</sub>)—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—、および—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—CHOH—(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>—からなる群から選択する基を表わし、 $n$ は0～8の整数であり、 $m$ は0～4の整数である)に相当する化合物のうちから選択され、またこの塩基は酸付加塩の形をとってもよい。

【0019】アルキルまたはアルコキシ基は炭素原子1～4個を有する基、特にメチル、エチル、プロピル、メトキシ、エトキシ基を表わすのが好ましい。

【0020】式(I I I)の化合物のうち、N, N'-ビス-(β-ヒドロキシエチル)N, N'-ビス-(4'-アミノフェニル)1, 3-ジアミノ2-プロパノール、N, N'-ビス-(β-ヒドロキシエチル)N, N'-ビス-(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N, N'-ビス-(4-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス-(β-ヒドロキシエチル)N, N'-ビス-(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス-(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス-(エチル)N, N'-ビス-(4'-アミノ

3'-メチルフェニル)エチレンジアミンをあげることができる。

【0021】本発明の好ましい実施態様は、必要に応じていわゆる「複」塩基と組合わされた少くとも一つのパラフェニレンジアミンを使用することからなる。一層特定的には、p-フェニレンジアミンまたはp-トルイレンジアミンとおよびN, N'-ビス-(β-ヒドロキシエチル)N, N'-ビス-(4'-アミノフェニル)1, 3-ジアミノプロパノールと組合わされた4-ヒドロキシベンズイミダゾールが使用されよう。

【0022】4-ヒドロキシ-もしくは4-アミノベンズイミダゾールまたはこれらの誘導体に加えて、それ自体知られている別なカップラー、例えばメタジフェノール、メタアミノフェノール、メタシルアミノフェノール、メタウレイドフェノール、メタカルボアルコキシアミノフェノール、ナフトール、メチレン活性基を有するカップラー例えばβ-ケトン化合物、ピラゾロンまたは一層特定的にフランス特許第2, 636, 236号、ヨーロッパ特許第428, 442号、第428, 441号、第496, 653号、第424, 261号の各明細書中に記載されているインドール族のカップラー、ならびに4-ヒドロキシインドールをともに使用できる。

【0023】特に好ましいカップラーは、メタアミノフェノール、1, 3-ジヒドロキシ4-クロロベンゼン、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、α-ナフトール、6-ヒドロキシベンゾモルホリン、1-メチル2-ヒドロキシ4-アミノベンゼン、1-メチル2-ヒドロキシ4-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、1, 3-ジヒドロキシ2-メチルベンゼン、1-ヒドロキシ3, 4-メチレンジオキシベンゼン、1-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-3, 4-メチレンジオキシベンゼン、2-ブロモ4, 5-メチレンジオキシフェノール、2-アミノ5-アセトアミドフェノール、6-ヒドロキシインドール、7-ヒドロキシインドール、7-アミノインドールおよび4-ヒドロキシインドールのうちから選択する。

【0024】式(I)のカップラーおよびp-フェニレンジアミンとともに、当技術において周知の直接染料を、特に、色に濃淡をつけあるいは反射色を豊かにするために使用することもできる。

【0025】この直接染料は、アゾ染料、アントラキノン染料またはベンゼン系のニトロ誘導体のうちから特に選択する。

【0026】本発明の別な目的をなすケラチン繊維特にヒトの毛髪のための染色組成物は、それが、ケラチン繊維を染色するのに適した毛髪にとって化粧品的に許容できる媒体中に、前記した式(I)に相当する少くとも一つの化合物と少くとも一つのp-フェニレンジアミンとを、p-フェニレンジアミン/式(I)のカップラーの比が1.2以上、望ましくは1.5以上であるように

含有することを特徴とする。

【0027】p-フェニレンジアミンは前記した式(I)のp-フェニレンジアミンのうちから選択するのが好ましく、複塩基と組合わされてよくまた組成物は前記に規定したとき別なカップラーと必要なら直接染料とを含有してよい。

【0028】式(I)のカップラーは、酸化性媒体中でp-フェニレンジアミンによって発色するのに十分な割合で組成物中に存在した組成物の全重量に対して0.008~3.5重量%、特に0.05~2重量%の範囲で存在する。

【0029】p-フェニレンジアミンは組成物の全重量に対して0.01~10重量%、特に0.05~4重量%の割合で一般に存在する。

【0030】ケラチン繊維特にヒトの毛髪の染色は、酸化剤の存在で式(I)のカップラーとp-フェニレンジアミンとを使用することにより実施する。この酸化剤は、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩、過酸塩例えば過硼酸塩および過硫酸塩のうちから選択することができる。過酸化水素が特に好ましい。

【0031】ケラチン繊維特にヒトの毛髪に適用する組成物のpHは、一般に3~11の値をもつ。

【0032】このpHは、ケラチン繊維特に毛髪の染色の分野において周知の酸性剤またはアルカリ剤を使用することにより調整できる。

【0033】好ましい実施態様において、本発明の染色組成物は陰イオン、陽イオン、非イオン、両性界面活性剤またはこれらの混合物も含有してよい。

【0034】これらの界面活性剤は一般に、組成物の全重量の0.5~55重量%、望ましくは2~50重量%の割合で本発明の組成物中に存在する。

【0035】本組成物は、水中に十分に溶解しない化合物を溶解するために有機溶媒も含有してよい。この溶媒のうち、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>低級アルカノール例えばエタノールおよびイソプロパノール；グリセロール；グリコールまたはグリコールエーテル例えば2-ブトキシエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールの各モノエチルエーテルおよびモノメチルエーテル、および芳香族アルコール例えばベンジルアルコールまたはフェノキシエタノールおよびこれらに類似の化合物またはこれらの混合物をあげることができる。

【0036】溶媒は組成物の全重量に対して1~40重量%、特に5~30重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0037】本発明の組成物中に添加することのできる増粘剤は、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、セルロース誘導体、ポリアクリル酸、キサンタンガム、スクレログルカンのうちから選択できる。ペントナイトのような無機増粘剤も使用できる。

【0038】これらの増粘剤は組成物の全重量に対して0.1～5重量%、特に0.2～3重量%の割合で存在するのが好ましい。

【0039】組成物中に存在してよい酸化防止剤は、亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、重亜硫酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ハイドロキノンおよびホモゲント酸のうちから特に選択する。

【0040】これらの酸化防止剤は組成物の全重量に対して0.05～1.5重量%の割合で組成物中に存在する。

【0041】本組成物は、例えば浸透剤、金属イオン封鎖剤、香料、緩衝剤などのような化粧品として許容できる他の補助剤も含有してよい。

【0042】本発明の組成物は、液体、クリーム、ゲルの形またはケラチン繊維特にヒトの毛髪の染色を実施するのに適当な他のあらゆる形のような種々の形をとることができる。本組成物は推進剤の存在下でエアゾル容器内に包装されてよい。

【0043】本発明のケラチン繊維特に毛髪の染色方法は、式(Ⅰ)の少くとも一つのカップラーと少くとも一つのp-フェニレンジアミンを前記に規定したp-フェニレンジアミン/式(Ⅰ)のカップラーの比にて含有しまた発色を可能とするのに十分な量の少くとも一つの酸化剤を含有する、使用時に調製される組成物をケラチン繊維に適用することからなる。

【0044】特別な実施態様においては、5～40容強度の濃度の過酸化水素溶液を使用する。この溶液を染色組成物に添加し、そして得られる混合物をケラチン繊維に適用する。5～40分間、望ましくは15～30分間放置し、その後、繊維をリンスし、シャンプー洗浄し、改めてリンスしかつ乾燥する。

【0045】本発明の他の実施態様においては、化粧品として許容できる媒体中に前記に規定した比率の式

(Ⅰ)のカップラーとp-フェニレンジアミンとを含有する組成物(A)をケラチン繊維に別個に適用し、かつリンスの後酸化剤を含有する組成物(B)を適用する。

【0046】本発明においては、化粧品として許容できる媒体中にp-フェニレンジアミンを含有する組成物を別個に適用し、次いでリンスの後、化粧品として許容できる媒体中に式(Ⅰ)のカップラーを含有する組成物を適用する。第1段階においては、酸化剤、p-フェニレンジアミンおよびカップラーを、p-フェニレンジアミンと式(Ⅰ)のカップラーとのケラチン繊維上の比が1.2以上、望ましくは1.5以上となるような割合で適用する。

【0047】別な実施態様は、第1段階においてp-フェニレンジアミンを含有する組成物を適用し、次いでリンスの後、化粧品として許容できる媒体中に式(Ⅰ)のカップラーおよび酸化剤を含有する組成物を適用することからなる。p-フェニレンジアミンおよび式(Ⅰ)のカップラーは前記した比率で使用する。

#### 【0048】実施例

以下の実施例は限定的な性格をなんらもつことなく本発明を例解するためのものである。

#### 【0049】例1～例5

白髪が90%である灰色の毛髪または脱色した毛髪に、染色組成物(A)と酸化組成物(B)とを等重量ずつ使用時に混合したもの(毛髪3gに対して混合物28g)を適用して染毛する。この混合物を30分間作用させ、次いで毛髪をリンスし、シャンプーする。乾燥の後、毛髪は、下表の下部に示す色合いに染まる。

#### 【表1】

g	1	2	3	4	5
染色組成物 (A)					
4-ヒドロキシベンズイミダゾール、HBr	0.6	0.86	0.75	1.32	1.16
2,6-ジメチルパラフェニレンジアミン、2HCl	0.8				
パラトルイレンジアミン、2HCl		1.14	1	1.58	1.74
ベヒクル1	X				
ベヒクル2		X	X	X	X
水、全体を右記とする量	100	100	100	100	100
ベース/カップラーの比	1.33	1.32	1.34	1.2	1.5
酸化組成物 (B)					
20容強度の過酸化水素溶液					
硝酸、pHを右記とする量	1-1.5	3	3	3	3
得られる色合い:					
90%が白髪の灰色の毛髪の場合	濃青色	青色	青色	—	—
脱色した毛髪の場合	—	—	—	黒	黒

【0050】

染色用ベヒクル1

- ・グリセロール2モルでポリグリセロール化されたオレインアルコール 4 g
- ・グリセロール4モルでポリグリセロール化された有効成分78%のオレインアルコール 有効成分5.7 g
- ・オレイン酸 3 g
- ・アクゾ社により「ETHOMEEN O 12」の名で発売の2OEオレインアミン 7 g
- ・ジエチルアミノプロピル라우リルアミノスクシナメート、有効成分55%のナトリウム塩 有効成分3 g
- ・オレインアルコール 5 g
- ・オレイン酸ジエタノールアミド 12 g
- ・プロピレングリコール 3.5 g
- ・エチルアルコール 7 g
- ・ジプロピレングリコール 0.5 g
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル 9 g
- ・メタ重亜硫酸ナトリウムの有効成分35%の水溶液 有効成分0.46 g
- ・酢酸アンモニウム 0.8 g
- ・酸化防止剤、金属イオン封鎖剤 十分量
- ・モノエタノールアミン pHを9.8とする量

【0051】

染色用ベヒクル2

- ・有効成分30%のアンモニウム라우リルサルフェート 有効成分6 g

- ・メタ重亜硫酸ナトリウムの有効成分 35% の水溶液      有効成分 0.35 g
- ・有効成分 20% のアンモニア水溶液      有効成分 2 g
- ・金属イオン封鎖剤      十分量

【0052】例 6

- ・4-アミノベンズイミダゾール      1.16 g
- ・パラトルイレンジアミン      1.74 g
- ・アンモニウムラウリルサルフェート      20 g
- ・TRILON B      0.3 g
- ・20%アンモニア水      10 g
- ・40%の重亜硫酸ナトリウム      1 g
- ・水      全体を 100 g とする量

ベース/カップラー比は 1.5 である。使用時にこの組成物を等重量の 20 容強度の過酸化水素と混合し、かつパーマメントをかけた灰色の毛髪に適用する。30 分間放

置の後、リンスすると毛髪が褐色に染まる。

【0053】例 7

- ・4-ヒドロキシベンズイミダゾールの臭化水素酸塩      0.66 g
- ・パラトルエンジアミン      0.79 g
- ・アンモニウムラウリルサルフェート      6 g
- ・エチレンジアミンテトラ酢酸      0.3 g
- ・20%アンモニア      10 g
- ・メタ重亜硫酸ナトリウム      0.35 g
- ・水      全体を 100 g とする量

使用時にこの組成物を等重量の 20 倍強度の過酸化水素水溶液と混合する。得られる組成物を、90%が白髪で

ある灰色の毛髪に 30 分間適用し、リンスし、かつ洗淨すると、毛髪が赤紫色を帯びた濃灰色に染まる。